

Die Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf WO_3 führt zu den Wasserstoff-Analoga der Natrium-wolframbronzen (Na_xWO_3). Es wurden isoliert: Violettes $\text{H}_{0,5}\text{WO}_3$ (krist. kubisch im ReO_3 -Typ), blaues $\text{H}_{0,33}\text{WO}_3$ (tetragonal) und blaues $\text{H}_{0,1}\text{WO}_3$ (rhombisch). Aus H_2WO_4 bildet sich mit nasz. Wasserstoff $\text{WO}_{3,82} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. $\text{H}_{0,5}\text{WO}_3$ und $\text{WO}_{3,82} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ werden von Wasser und Kalilauge unter H_2 -Entwicklung zersetzt. Bei der therm. Zersetzung von $\text{H}_{0,5}\text{WO}_3$ in CO_2 -Atmosphäre entstehen Kohlenwasserstoffe. Auch aus TiO_2 und Nb_2O_5 bilden sich mit nasz. Wasserstoff „Titanblau“ und „Niobblau“. Die Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen. [VB 300]

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure

In Detmold fand vom 5.–8. Juni 1951 die diesjährige Hauptversammlung statt. Sie wurde von etwa 500 Teilnehmern aus dem Bundesgebiet und 12 weiteren Ländern besucht. Über einige der gehaltenen Vorträge wird hier referiert¹⁾. Die Arbeiten werden in der Vereinszeitschrift „Das Papier“ erscheinen.

H. STAUDINGER, Freiburg i. Br.: *Über den micellaren oder makromolekularen Bau der Cellulose.*

Frühere Arbeiten haben gezeigt, daß die kolloidalen Eigenschaften von Cellulose-Lösungen nicht auf Cellulose-Micellen zurückzuführen sind. Auch im festen Zustand kann nicht von einem micellaren Bau der Cellulose gesprochen werden. Dies zeigt der Verlauf der Acetylierung bei Inklusionscellulosen. Er erfolgt gleichmäßig durch die ganze Faser und ermöglicht bei partiell acetylierten Fasern keine Extraktion von Triacetylcellulose, wie es der Fall sein müßte, wenn die Acetylierung an der Oberfläche von Micellen einsetzen würde. Dieser Fall läßt sich nur bei trockenen nativen Fasern unter speziellen Bedingungen verwirklichen.

Aussprache:

—: Eine molekulare Aufteilung findet nur bei sehr verdünnten Lösungen statt. Hat man in konzentrierteren mit dem Vorliegen von Kristalliten zu rechnen? *Vortr.*: Ja. Dies ergibt sich schon daraus, daß man bei Lösungen höherer Konzentration zu verschiedenen Viscositäten kommt, je nachdem, ob die betreffende Konzentration durch Einengen einer verdünnten Lösung oder durch unmittelbare Herstellung gewonnen wurde. *L. Nicolas*, Paris: Diese Kristallite verschwinden nach einiger Zeit.

G. JAYME, Darmstadt: *Über einen neuen wasserlöslichen Cellulose-komplex.* (Verlesen durch *L. Rothamel*).

Analog den Lösungen von Kupfer-Komplexen mit Ammoniak und Aminen, die Cellulose zu lösen vermögen, wurde eine Kobalt(II)-Komplex-Verbindung hergestellt, die die gleichen Eigenschaften hat. Man geht dazu von frisch gefälltem reaktionsfähigem Kobalthydroxyd aus. Nur das blaue, laminar disperse $\text{Co}(\text{OH})_2$ ist brauchbar, nicht aber die rosafarbene Modifikation. Durch Anschluß von Luftsauerstoff muß das Entstehen des Komplexes mit dreiwertigem Kobalt, der keine Lösekräft besitzt, verhindert werden. Die tiefweinrote Lösung von 6,8% Co und 26% Äthylendiamin vermag bis zu 8% Cellulose zu lösen.

F. KRAFT, Marathon, Canada: *Die Zellstoffbleiche in Amerika.*

In USA und Kanada werden z. Zt. etwa 55% der gesamten Sulfitzellstoffproduktion und 26% der Sulfatzellstoffproduktion gebleicht hergestellt. Die Bleiche geht bei Sulfitzellstoffen in 3–4, bei Sulfatzellstoffen in 5–6 Stufen vor sich. Früher z. T. übliche weitergehende Unterteilungen in bis zu 10 Stufen hat man wieder verlassen. In der ersten Stufe findet stets eine Chlorierung mittels Cl_2 -Gas oder wärriger Cl_2 -Lösung statt. In der zweiten Stufe werden chloriertes Lignin und Hemicellulosen mit Natronlauge extrahiert. Daran schließt sich als dritte Stufe eine Oxydation mit Hypochlorit an. Bei weiterer Ausdehnung der Bleiche werden Stufe 2 und 3 oder nur 3 wiederholt. Auch in der letzten Stufe wird im Gegensatz zu früher in hoher Stoffdichte gearbeitet. Die gesamte Bleiche geht in der Regel vollkontinuierlich von statten. Größere Gleichmäßigkeit des bei der automatisch gesteuerten Kochung anfallenden Ausgangsproduktes, bessere und schnellere Kontrollmöglichkeiten und Anpassungsfähigkeit durch entsprechende Stufen-Unterteilung, waren die Voraussetzungen für diese Entwicklung. Natriumhypochlorit hat vor Calciumhypochlorit nur den Vorteil einfacherer Herstellung der Bleichlaugen. Natriumhypochlorit ist noch teuer und wird erst selten angewandt. Es kann als 50proz. Lösung in Tankwagen bezogen werden. In 5 Werken stehen Anlagen, in denen Chlordioxyd aus Chlorat an Ort und Stelle hergestellt wird. Weitere sind in Bau. Sehr wichtig sind die Peroxyde für die Holzschnitbleiche geworden. Sie bewirken eine selektive Oxydation der Cellulosebegleitstoffe, ohne daß diese aus dem Produkt entfernt werden. Die Ausbeute beträgt daher 100%. Die Stabilität beim Trocknen und Lagern, nicht aber gegen Licht, ist gegenüber dem ungebleichten Holzschnit verbessert, außerdem natürlich die Farbe, was für die Herstellung von Druckpapieren besonders wichtig ist, für die der Holzschnit auch sonst besonders günstige Eigenschaften hat.

P. W. LANGE, Stockholm: *Über die Verteilung der Kohlenhydrate in den Zellstoff-Fasern.*

Um die Verteilung der Bestandteile in der dünnen Zellwand festzustellen, eignet sich am besten eine optische Methode. Dabei werden Faserquerschnitte mit Licht verschiedener Wellenlänge durchstrahlt und durch Vergleich mit einem abgezweigten Lichtstrahl die Absorption in den verschiedenen Schichten der Faser gemessen, woraus die Konzentration des absorbierenden Materials bestimmt werden kann. Die Ver-

teilung des Lignins läßt sich so sehr leicht feststellen, da es selektiv im UV absorbiert. Kohlenhydrate zeigen keine selektive Absorption. Das Lignin wird deshalb zunächst entfernt, dann lichtabsorbierende Substanzen eingeführt, die mit den Kohlenhydraten reagieren. Für die Holzpulpen kann dies Kristallviolett sein, das mit den sauren Gruppen reagiert. Doch kann der Anteil der Holzpulpen auch durch Entfernen derselben mit Alkali aus den Gesamtkohlenhydraten bestimmt werden. Diese werden mit p-Azo-benzoylchlorid in Pyridin umgesetzt, wobei alle OH-Gruppen quantitativ reagieren. Durch die Quellung in Pyridin werden Lichtverluste durch Streuung vermieden. Bei Baumwolle wurde eine gleichmäßige Verteilung der Kohlenhydrate über den ganzen Faserquerschnitt festgestellt, ebenso bei Holocellulosen. Doch ist bei letzteren die Konzentration der Cellulose am größten in der Nähe des Lumens und am geringsten in den Außenbezirken der Faser. Durch die genau entgegengesetzte Verteilung der Holzpulpen kommt die gleichmäßige Konzentration der Gesamtkohlenhydrate in der Faserwand zustande. Harte Sulfitzellstoffe zeigen eine ähnliche Verteilung, mit nur geringer Abnahme der Konzentration gegen die Peripherie zu. Wesentlich stärker ist diese Abnahme bei weichen, zur Kunstseideherstellung bestimmten Sulfitzellstoffen. Bei Sulfatzellstoffen bestehen zwischen normalen und Vorhydrolyse-Kochungen ähnliche Unterschiede.

E. KESTING, München: *Eigenschaften und Herstellung von Chlordioxyd.*

Eine größere Verwendung von Chlordioxyd war trotz seiner Bleichwirkungen wegen seiner Explosivität und physiologischen Aggressivität bis jetzt nicht möglich. Das Natriumchlorid dagegen läßt sich gefahrlos handhaben. Das daraus im Bleichbad hergestellte Chlordioxyd ist aber siebenmal so teuer wie das ursprünglich zur Gewinnung des Natriumchlorids verwendete. Es hat sich deshalb nur für Spezialzwecke eingeführt (Mehlbleiche, Wasserreinigung), nicht aber für die Zellstoffbleiche. Für diese eröffnet sich jetzt eine Möglichkeit zur Verwendung von Chlordioxyd durch Herstellung direkt an der Stelle des Verbrauchs. Eine direkte Oxydation des Chlors ist nicht möglich, vielmehr muß stets das Chlorat reduziert werden. Dazu sind heute drei Verfahren im Gebrauch. Zwei schwedische (*Holst* und *Persson-Angel*) und ein deutsches (*Kesting*). Die ersten beiden arbeiten mit SO_2 als Reduktionsmittel diskontinuierlich bzw. kontinuierlich, das letzte benutzt Salzsäure und arbeitet kontinuierlich. Bei den ersteren muß das gebildete Natriumsulfat ausgeschieden werden, bei dem letzten kann das gebildete Natriumchlorid wieder der Elektrolyse zugeführt werden. Die verwendete Natriumchlorat-Lösung wird direkt aus der Elektrolyse entnommen. Im Gegenstrom geführte Luft nimmt das gebildete Gasgemisch von Chlordioxyd und Chlor mit sich, aus dem ersteres mit Wasser ausgewaschen werden kann. Die Kosten hängen vom Strompreis ab. Für 1 kg Chlordioxyd werden 14 kWh verbraucht.

H. CORTE, Mannheim: *Die physikalische Bedeutung des Mahlgrads und seine Beziehung zur Papierfestigkeit.*

Die beim Mahlprozeß eintretende Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und des spezifischen Volumens der Zellstoff-Fasern (beide aus hydrodynamischen Daten abgeleitet) wurden genauer untersucht und festgestellt, daß erstere mit dem Mahlgrad-Anstieg, letztere mit der Festigkeits(Reißlänge)-Entwicklung symbat verläuft. Im wesentlichen ist demnach der Mahlgrad ein Maß für die Fibrillierung (spez. Oberfläche) des Stoffes, während die Festigkeit von der Quellung (spez. Volumen) der Fasern abhängt. Für Mahlgrad- und Festigkeitskurven wurden Formeln aufgestellt, die an einem großen Versuchsmaterial zahlreicher Sulfitzellstoffe in den verschiedensten Mahl-Einrichtungen verifiziert werden konnten. Mit ihrer Hilfe ist eine Vorausberechnung der Kurven möglich, wenn die Eigenschaften des Ausgangszellstoffs bekannt sind und eine Mahlstufe vorliegt.

Aussprache:

J. Bausch, Winsen: Der Mahlgrad kann für sehr verschiedenartige Stoffe den gleichen Wert haben und genügt deshalb nicht zur Charakterisierung des Mahlgradzustandes. Insbesondere muß auch die Faserlänge berücksichtigt werden. *Vortr.*: Dazu sind weitere Messungen notwendig, da aus einer Gleichung jeweils nur eine Unbekannte ausgerechnet werden kann. *K. Rieth*, Godesberg: Heß hat durch Adsorption von Kongorot andere Werte für die spezifische Oberfläche gefunden. *Vortr.*: Auch die Verblüesungsmethode von *Clark* gibt andere Werte. Nach der Durchflußmethode erhält man aber diejenige äußere Faserfläche, mit der sich die Fasern bei der Blattbildung berühren können. *G. Strecker*, Darmstadt: Die gezeigten Beziehungen sind klar und einfach, den Abfall der Mahlgradkurven bei höheren Mahlgraden geben sie aber nicht wieder. *Vortr.*: Dazu müssen weitere Faktoren berücksichtigt werden, die gezeigten Kurven zeigen den Verlauf nur bis zum Erreichen des Maximums. *H.* [VB 298]

FATIEPEC-Tagung Paris

Vom 3.–6. Juni 1951 fand in Paris unter Beteiligung von 420 Teilnehmern aus Deutschland, Belgien, Brasilien, Dänemark, England, Frankreich, Italien, Niederlande, Norwegen, Österreich, Schweden, Schweiz, Spanien, USA die „Studientagung über feuerhemmende und feuerfeste Anstrichstoffe und Lacke“ statt, veranstaltet von der FATIEPEC (Fédération d'Associations de Techniciens des Industries des Peintures, Vernis, Emaux et Encre de l'Imprimerie de l'Europe Continentale), in Zusammenarbeit mit der französischen Gesellschaft der Lack- und Farbentechniker und der französischen Gesellschaft für Industrielle Chemie. Für die deutsche Lack- und Farbenchemie war die besondere Bedeutung dieser Tagung darin zu sehen, daß es die erste ihrer Art nach dem Kriege war, an der die deutsche Lack- und Farbenchemie als gleichberechtigtes Mitglied offiziell teilnahm. Die deutsche Delegation, unter Führung des Vorsitzenden der Fachgruppe „Körperfarben

¹⁾ Weitere Vortragsreferate demnächst in Chem.-Ing.-Technik 23 [1951].